

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007874

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

C08L 51/06
C08K 5/09
C08K 5/101
C08K 5/103
C08K 5/20

(21)Application number : 08-323917

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 04.12.1996

(72)Inventor : ITO TETSUYA
SUGIURA MOTOYUKI
OMURA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 08107278 Priority date : 26.04.1996 Priority country : JP

(54) FLOWABILITY-IMPROVING AGENT AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject agent containing a specific graft copolymer and a fatty acid or its derivative as active components, maintaining mechanical and physical properties such as impact resistance, and enabling that a thermoplastic resin exhibits excellent flowability on its molding treatment.

SOLUTION: This flowability-improving agent contains (A) a graft copolymer comprising (i) the segment of an olefinic (co)polymer produced from a non-polar α -olefin monomer (preferably ethylene, propylene) and (ii) the segment of a vinylic (co)polymer different from the component (i) and having a multiphase structure in which one of the segments is dispersed in the other segment as fine particles, and (B) a fatty acid or its derivative (preferably pentaerythritol tristearate) as active components. The component (i) is preferably a polypropylene having a propylene content of ≥ 80 wt.%. The compound (ii) is preferably a vinylic copolymer containing a vinyl aromatic monomer in an amount of 50wt.%. The components A and B are preferably used in amounts of 99.9–0.1wt.% and 0.1–99.9wt.%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 7 8 7 4

(43) 公開日 平成10年(1998)1月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/06	L L D		C 0 8 L 51/06	L L D
C 0 8 K 5/09			C 0 8 K 5/09	
5/101			5/101	
5/103			5/103	
5/20			5/20	
審査請求	未請求	請求項の数 2	OL	(全 1 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-323917

(22) 出願日 平成8年(1996)12月4日

(31) 優先権主張番号 特願平8-107278

(32) 優先日 平8(1996)4月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 伊藤 哲哉

愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102

(72) 発明者 大村 博

愛知県知多郡武豊町字六貫山5-3-1

(54) 【発明の名称】 流動性改良剤及びそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 衝撃強度、曲げ強度等の機械的物性を維持しながら、熱可塑性樹脂の成形時に優れた流動性を発揮させることのできる流動性改良剤及び、この流動性改良剤により流動性の改良された熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体のセグメントと前記セグメントとは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体のセグメントとからなり、特定の多相構造を有するグラフト共重合体と脂肪酸又は脂肪酸誘導体とを有効成分として含む流動性改良剤、及びそれを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体のセグメントと前記セグメントとは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体のセグメントとからなり、前記一方のセグメントが他方のセグメント中に微細な粒子として分散して多相構造を形成するグラフト共重合体と脂肪酸又は脂肪酸誘導体とを有効成分として含む流動性改良剤。

【請求項2】 熱可塑性樹脂を主成分とし、請求項1に記載の流動性改良剤を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、流動性改良剤及びそれを含有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。特に熱可塑性樹脂用の流動性改良剤、および成形時の流動性等に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。この熱可塑性樹脂組成物は、所定形状に成形されて自動車部品、電気・電子部品等として利用されるものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂は良好な機械的特性、耐熱性等を有し、多くの分野で使用されている。これらの樹脂は比較的高い耐熱性を有する上、耐衝撃性等に優れた特徴を有しているものの、より高い耐熱性や、耐薬品性等の改良が望まれている。そのため、現在上記熱可塑性樹脂の高分子量化等によりその改良が行われているが、高分子量化により流動性が極端に低下するという問題が生じている。

【0003】そこで、上記熱可塑性樹脂に加工助剤やオレフィン系重合体等を添加することにより、流動性を向上させる試みがなされている。例えば、スチレン系樹脂に高級脂肪酸と高級アルコールとのエステルを添加すること（特開平2-135249号公報）、ポリフェニレンエーテルに4-メチル-1-ベンテン系重合体を添加すること（特開平4-45149号公報）、さらにポリカーボネートにオレフィン系重合体を添加すること（特開平1-132661号公報）により熱可塑性樹脂組成物の流動性が優れることが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記熱可塑性樹脂に加工助剤を添加することで十分な流動性改良効果を得ようとする、耐熱性や機械物性が大きく低下するという欠点があった。また前記ポリフェニレンエーテルやポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂とオレフィン系共重合体とは相溶性が全くないため、単にブレンドしただけでは大きく相分離し、流動性は改良されるものの機械的物性が低下するという欠点もあった。

【0005】本発明は上記従来の問題に着目してなされたものであって、その目的は衝撃強度、曲げ強度等の機

械的物性を維持しながら、前記熱可塑性樹脂の成形時に優れた流動性を発揮させることのできる流動性改良剤、及びそれを含有する熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体のセグメントと前記セグメントとは種類の異なるビニル系重合体又は共重合体のセグメントとからなり、前記一方のセグメントが他方のセグメント中に微細な粒子として分散して多相構造を形成するグラフト共重合体と脂肪酸又は脂肪酸誘導体とを有効成分として含む流動性改良剤である。第2の発明は、熱可塑性樹脂を主成分とし、上記の流動性改良剤を含有する熱可塑性樹脂組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセアール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリアリレート系樹脂などのエンジニアリングプラスチック、またポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂などの汎用樹脂を挙げらる。これらの樹脂のなかでも、特に非晶性の熱可塑性樹脂であるポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂が流動性の改良効果に優れているため好ましい。

【0008】上記ポリカーボネート系樹脂としては、4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン（通称ビスフェノールA）をはじめとする4,4-ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネートが挙げられる。その中でも特に4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンのポリカーボネートで、数平均分子量15,000~80,000のものが好ましい。これらのポリカーボネートは、常法により任意の方法で製造される。

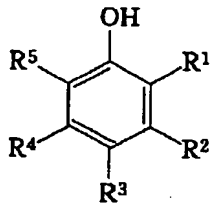
【0009】例えば、4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンのポリカーボネートの製造には、ジオキシ化合物として4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンを用いて、苛性アルカリ水溶液および溶剤存在下にホスゲン吹き込んで製造する方法、又は4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンと炭酸ジエステルとを触媒存在下でエステル交換させて製造する方法が例示される。

【0010】前記ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記一般式(1)で示されるフェノール系化合物をカップリング触媒を用い、酸素又は酸素含有ガスで酸化重合

せしめて得られる重合体である。

【0011】

【化1】



... (1)

(式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン原子、炭化水素基又は置換炭化水素基から選ばれたものであり、そのうち必ず1個は水素原子である。)

$R^1 \sim R^5$ の具体例としては、水素、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等の原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニルエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル等の炭化水素基が挙げられる。

【0012】一般式(1)の具体例としては、フェノール、o、m又はp-クレゾール、2, 6-, 2, 5-, 2, 4-又は3, 5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 3, 5-, 2, 3, 6-及び2, 4, 6-トリメチルフェノール等が挙げられる。これらのフェノール化合物は2種以上用いることもできる。

【0013】また、上記一般式(1)以外のフェノール化合物、例えばビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、レゾルシン、ハイドロキノン等の二価フェノール類と上記一般式(1)のフェノール化合物との共重合体でもよい。さらに、ポリフェニレンエーテル系樹脂はスチレン樹脂類との混合物であってもよい。スチレン樹脂類としては、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ-p-メチルスチレン等の単独重合体、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム等の各種ゴムで変性されたハイインパクトポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。これらのスチレン樹脂類は、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して95重量%までの範囲で混合される。

【0014】前記熱可塑性樹脂としてのスチレン系樹脂とは、スチレンの単独重合体又はスチレンと他の共重合性単量体との共重合体をいう。この共重合性単量体としては、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン等の核置換スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エ

チルスチレン等の α -置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、アクリル酸又はメタクリル酸〔以下、アクリル酸又はメタクリル酸を併せて(メタ)アクリル酸と略記する〕、(メタ)アクリル酸の炭素数1~17のアルキルエステル、例えば、メチル-、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、ブチル-等の(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイミドより選ばれた少なくとも1種以上の単量体との共重合体等が挙げられる。

【0015】その他、ブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体等のエチレン-プロピレン系ゴム、アクリル系ゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた少なくとも1種以上のゴム状体に、スチレン単独またはスチレンと、共重合性単量体として前記核置換スチレン、 α -置換スチレン、シアン化ビニル、(メタ)アクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイミドから選ばれた少なくとも1種以上の単量体とを、グラフトまたはブロック共重合したものを例示することができる。これらの中でも特に、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体樹脂が好ましい。

【0016】本発明において、熱可塑性樹脂としてはどの樹脂を用いてもよいが、耐熱性の観点より、好ましくはポリフェニレンエーテル系樹脂又はポリカーボネート系樹脂、最も好ましくはポリフェニレンエーテル系樹脂である。また、耐衝撃性の観点で最も好ましいのはポリカーボネートであり、成形加工性の観点で最も好ましいのはスチレン系樹脂である。

【0017】次に、本発明において使用されるグラフト共重合体について説明する。本発明において使用されるグラフト共重合体中のオレフィン系重合体又は共重合体〔以下、重合体又は共重合体を併せて(共)重合体と略記する〕のセグメントとは、1種以上の非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は共重合体から構成されるものをいう。即ち、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合等で得られる非極性 α -オレフィン単量体の単独重合体又は2種類以上の非極性 α -オレフィン単量体の共重合体及び非極性 α -オレフィン単量体とそれとは種類の異なる極性ビニル単量体との共重合体から構成されている。非極性 α -オレフィン単量体としては、エチレン又はプロピレンが好ましく、他の非極性 α -オレフィン単量体としては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペン

【0018】上記非極性 α -オレフィン(共)重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等を挙げることができる。またこれらの非極性 α -オレフィン(共)重合体は、混合して使用することもできる。

【0019】非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル単量体とからなる(共)重合体のセグメントを構成する極性ビニル単量体とは、非極性 α -オレフィン単量体と共重合可能なビニル基をもった単量体である。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の α , β -不飽和カルボン酸及びその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α , β -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体等が挙げられる。

【0020】非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル単量体とからなる(共)重合体のセグメントを構成する具体例としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸 n -ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸 n -ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

【0021】これらの非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル単量体とからなる共重合体は、混合して使用することもできる。また、非極性 α -オレフィン(共)重合体と非極性 α -オレフィン重合体と非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル単量体とからなる共重合体とを混合して使用することもできる。これらのオレフィン系

重合体のうち、流動性の観点からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンが好ましく、特にプロピレン含量80重量%以上のポリプロピレンが最も好ましい。

【0022】次に、本発明において使用されるグラフト共重合体中のビニル系重合体のセグメントとは、ビニル系単量体の1種以上を重合して得られた(共)重合体で、前記オレフィン系(共)重合体と種類の異なる

(共)重合体をいう。セグメントを構成する単量体の具体例としては、スチレン、核置換スチレン例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 α -置換スチレン例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等のビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の炭素数1~17のアルキルエステル、例えば、メチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、グリシジル、2-ヒドロキシプロピルー等の

(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル等のシアン化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、マレイン酸のモノ、ジエステル等のビニル単量体の1種又は2種以上を重合して得られた(共)重合体である。

【0023】これらのうち特に、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニル又はビニルエステルが好ましく使用される。特に、ビニル芳香族単量体を50重量%以上含む共重合体は、熱可塑性樹脂への分散が良好なため好ましい。さらに、ポリカーボネート系樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体樹脂への分散性の観点からビニル芳香族単量体を50~100重量%及びシアン化ビニル単量体0~50重量%からなるビニル(共)重合体が好ましい。また、ポリフェニレンエーテル系樹脂への分散性の観点からビニル芳香族単量体を90重量%以上含むビニル(共)重合体が最も好ましい。

【0024】本発明のグラフト共重合体を構成するビニル系(共)重合体のセグメント及び非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系(共)重合体のセグメントの数平均重合度は5~10000、好ましくは、10~5000である。数平均重合度が5未満であると、本発明の熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させることはできても、耐熱性が低下したり、外観が悪化するため好ましくない。また数平均重合度が10000を越えると、熔融粘度が高くなって、成形性が低下したり、表面光沢が低下するので好ましくない。

【0025】本発明のグラフト共重合体は、オレフィン系(共)重合体セグメントの部分が好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは20~90重量%からなるものである。従って、ビニル系(共)重合体セグメントの

部分は95～5重量%、好ましくは、80～10重量%である。オレフィン系(共)重合体セグメントの部分が5重量%未満であると、流動性改良効果が不十分であり好ましくない。一方、オレフィン系(共)重合体のセグメントの部分が95重量%を越えると流動性の改良効果は得られるが、外観が悪化したり、機械的物性が低下したりして好ましくない。

【0026】本発明で用いるグラフト共重合体は、オレフィン系(共)重合体マトリックス中にビニル系(共)重合体が微細な粒子状、通常球状にほぼ均一に分散して多相構造を形成しているか、逆にビニル系(共)重合体マトリックス中にオレフィン系(共)重合体が微細な粒子状、通常球状にほぼ均一に分散して多相構造を形成しているものである。これは、異種の(共)重合体どうしを化学的に結合させることで、(共)重合体間の界面張力が適度に低下するためである。

【0027】この分散している重合体の微細な粒子径は通常0.001～10μm、好ましくは0.01～5μmである。分散樹脂の粒子径が0.001μm未満の場合あるいは10μmを超える場合は、熱可塑性樹脂にブレンドしたときのグラフト共重合体の分散性が不十分となり、例えば外観が悪化したり、引張強度や伸び等の機械的物性が低下したりするため好ましくない。

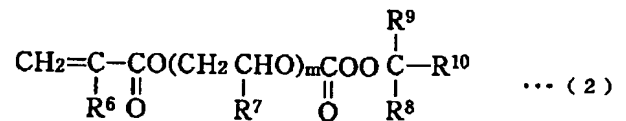
【0028】本発明で用いるグラフト共重合体を製造する際のグラフト化法は、一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。なぜならグラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起

こらないので、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

【0029】以下、本発明で用いるグラフト共重合体の製造方法を具体的に説明する。すなわち、オレフィン系(共)重合体100重量部を水に懸濁せしめる。別に、少なくとも1種のビニル単量体5～400重量部に、下記一般式(2)または(3)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を、前記ビニル単量体100重量部に対して0.1～10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であるラジカル重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部とを溶解せしめた溶液を加える。

【0030】

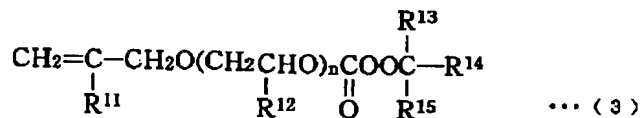
【化2】



(式中、R⁶は水素原子または炭素数1もしくは2のアルキル基、R⁷は水素原子又はメチル基、R⁸及びR⁹はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R¹⁰は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。mは1又は2である。)

【0031】

【化3】



(式中、R¹¹は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、R¹²は水素原子又はメチル基、R¹³およびR¹⁴はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R¹⁵は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。nは0、1または2である。)

【0032】そして、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をオレフィン系(共)重合体に含浸せしめる。次いで、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをオレフィン系(共)重合体中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

【0033】このグラフト化前駆体も多相構造の熱可塑性樹脂であり、脂肪酸又は脂肪酸誘導体とドライブレンド又は熔融混合することで、流動性改良剤となる。従って、このグラフト化前駆体と脂肪酸又は脂肪酸誘導体とを直接熱可塑性樹脂と共に熔融混合して用いてもよい。

【0034】また、グラフト化前駆体を100～300℃の温度で熔融状態で混練することにより、本発明のグラフト共重合体を得ることもできる。このときグラフト化前駆体に、別にオレフィン系(共)重合体またはビニル系(共)重合体を混合し、熔融下で混練してもグラフト共重合体を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆体を混練して得られたグラフト共重合体である。

【0035】前記一般式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物として、具体的には、t-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；

ーボネート；t-アミルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；クミルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-アミルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；クミルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-アミルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；クミルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；p-イソプロピルクミルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；クミルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；p-イソプロピルクミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；クミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；p-イソプロピルクミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

【0036】また前記一般式(3)で表される化合物としては、t-ブチルベルオキシアリルカーボネート；t-アミルベルオキシアリルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシアリルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシアリルカーボネート；p-メントンベルオキシアリルカーボネート；クミルベルオキシアリルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタリルカーボネート；t-アミルベルオキシメタリルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシメタリルカーボネート；

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシメタリルカーボネート；p-メントンベルオキシメタリルカーボネート；クミルベルオキシメタリルカーボネート；t-ブチルベルオキシアリロキシエチルカーボネート；t-アミルベルオキシアリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシアリロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタリロキシエチルカーボネート；t-アミルベルオキシメタリロキシエチルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシメタリロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシアアリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルベルオキシアアリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシアアリロキシイソプロピルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート；t-アミルベルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート；t-ヘキシルベルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

【0037】これらの中でも好ましくは、t-ブチルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルベルオキシアリルカーボネート；t-ブチルベルオキシメタリルカーボネートである。

【0038】次に、本発明で用いる脂肪酸又は脂肪酸誘導体としては、脂肪酸、脂肪酸エステル又は脂肪酸アミドから選ばれるものである。流動性の改良効果の観点から特に好ましいのは、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル又は高級脂肪酸アミドであり、また、耐熱性の保持効果の観点から最も好ましいのは、高級脂肪酸エステルである。

【0039】前記脂肪酸とは炭素数5～32、好ましくは炭素数16～30のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪酸であり、その炭素数が5未満だと成形品の耐熱性が低下する傾向にある。またその炭素数が32を越える場合だと十分な流動性が得られなくなる傾向にある。脂肪酸の具体例としては、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸等が挙げられる。

【0040】また前記脂肪酸エステルはアルコールと脂肪酸より合成されるが、その原料となる脂肪酸には炭素数5～32、好ましくは炭素数16～30のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪酸であり、例えばカプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸等が挙げられる。脂肪酸の炭素数が5未満では成形品の耐熱性が低下する傾向にあり、脂肪酸の炭素数が32を越えると十分な流動性が得られなくなる傾向にある。また原料となるアルコールとしては、炭素数1～32のアルキル基又はアルケニル基を有する1価ないし2価以上の多価アルコール

であり、例えばメタノール、ブタノール、オクタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール等の1価のアルコール、またエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールが挙げられ、さらにこれらの多価アルコールの部分エステルも用いることができる。

【0041】脂肪酸エステルの好ましい具体例としては、例えばステアリルステアレート、オレイルステアレート、ステアリルベヘネート、ステアリルオレート、ベヘニルベヘネート、オレイルベヘネート、オレイルオレート、グリセロールトリステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサステアレート等が挙げられる。これらのうち、耐熱性の観点から特に好ましいのは、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートである。

【0042】また前記脂肪酸アミドは、前記脂肪酸から誘導されるアミド化合物である。脂肪酸アミドの原料となる脂肪酸としては、炭素数5~32、好ましくは炭素数16~30のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪酸であり、例えばカプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸等が挙げられる。脂肪酸の炭素数が5未満では成形品の耐熱性が低下する傾向にあり、脂肪酸の炭素数が32を越えると十分な流動性が得られなくなる傾向にある。脂肪酸アミドの好ましい具体例としては、例えばステアリルアミド、ベヘニルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアリルアミド、エチレンビスステアリルアミド等が挙げられる。流動性の改良効果の観点から特に好ましいのは、エチレンビスステアリルアミドである。また前記脂肪酸又は脂肪酸誘導体は、1種または2種以上の混合物で使用しても良い。

【0043】本発明の第1の発明である流動性改良剤は、前記グラフト共重合体(I) 99.9重量%~0.1重量%と、前記脂肪酸又は脂肪酸誘導体(II) 0.1~99.9重量%とを混合して得られる。成分(I)の配合比が99.9重量%を越えると流動性の改良効果が低下するので好ましくない。また成分(I)の配合比が0.1重量%未満だと耐熱性及び機械的物性の保持効果が低下するので好ましくない。

【0044】本発明の流動性改良剤は、成分(II)のアルキル基又はアルケニル基が、成分(I)のオレフィン部分に相溶し効果的に保持されることで、良好な耐熱性及び機械的物性の保持効果を発現する。従って、熱可塑性樹脂に流動性改良剤を添加する場合には成分(I)と成分(II)を別々に添加してもかまわないが、成分

(I)と成分(II)を予め混合物にしておくことが好ま

しい。

【0045】上記成分(I)と成分(II)を混合する方法としては、タンブラー、V型ブレンダー等によるドライブレンド、又はバンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機による熔融混合が採用される。熔融混合する際の温度は、100~300℃の範囲で行うのが好ましい。

【0046】本発明の第2の発明である熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂、グラフト共重合体

(I)、脂肪酸又は脂肪酸誘導体(II)の配合割合については、熱可塑性樹脂100重量部に対して、成分

(I)が0.1~50重量部、好ましくは0.3~30重量部、最も好ましくは0.5~10重量部で、成分

(II)が0.1~10重量部、好ましくは0.1~7重量部、最も好ましくは0.1~5重量部の範囲にあることが必要である。上記範囲外では、流動性、耐熱性及び機械的物性等のバランスが取れなくなる傾向にある。

【0047】本発明において熱可塑性樹脂組成物には無機充填剤を配合することができ、その配合割合は前記熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して無機充填剤150重量部以下である。無機充填剤の配合量が150重量部を越えると成形品の流動性が低下するので好ましくない。

【0048】この無機充填剤としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状または中空状および繊維状等が挙げられ、具体的には硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填材；雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填材；シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン、軽石などの中空状充填材；ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコーンカーバイド繊維、アスベスト、ウオストナイトなどの鉱物繊維等の例を挙げることができる。

【0049】また上記無機充填剤の表面は、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸またはそれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理を施すことが好ましい。

【0050】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、温度120~350℃、好ましくは150~330℃で熱可塑性樹脂、グラフト共重合体(I)及び脂肪酸又は脂肪酸誘導体(II)とを熔融・混合することによって製造される。上記温度が120℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が見れるため好ましくない。また350℃を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり好ましくない。

【0051】 溶融・混合する方法としては、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機による方法が採用される。本発明の熱可塑性樹脂組成物は流動性に優れるため、射出成形法、押出成形法、真空成形法、ブロー成形法のいずれの成形方法によっても成形が可能である。中でも、射出成形法は流動性、成形品外観の観点から、押出成形法は成形シートの成形性、シート外観の観点から、また真空成形法は深絞り成形性の観点からより好ましい。

【0052】 なお、本発明では、この発明の要旨を逸脱しない範囲において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、木粉等の有機充填剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤および他の熱可塑性樹脂などを添加しても差し支えない。

【0053】

【実施例】 以下に、参考例、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

参考例1（グラフト共重合体（IA）の製造）

容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にオレフィン系重合体としてポリプロピレン（商品名：日石ポリプロJ150G、日本石油化学（株）製）700gを入れ、撹はん・分散した。別にラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド（商品名：ナイパーB、日本油脂（株）製）1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6gをビニル単量体としてのスチレン300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入・撹はんした。

【0054】 次いでオートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間撹拌することによりラジカル重合開始剤及びラジカル重合性有機過酸化物を含むビニル単量体を、ポリプロピレン中に含浸させた。次に、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体（Ia）を得た。このグラフト化前駆体（Ia）中のスチレン重合体を酢酸エチルで抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により数平均重合度を測定したところ、850であった。

【0055】 次いで、このグラフト化前駆体（Ia）をラボプラストミル軸押出機（（株）東洋精機製作所製）で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体（IA）を得た。このグラフト共重合体（IA）を走査型電子顕微鏡（商品名：JEOL JSM T300、日本電子（株）製）により観察したところ、粒子径0.3～0.5μmの真球状樹脂

が均一に分散した多相構造体であった。なおこのとき、スチレン重合体のグラフト効率は50.1重量%であった。

【0056】 参考例2（グラフト共重合体（IB）の製造）

参考例1において、ビニル単量体としてのスチレン300gをスチレン210gとアクリロニトリル90gとの混合単量体に、またベンゾイルペルオキシド1.5gをジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド（商品名：パーロイル355、日本油脂（株）製）3gに変更し、分子量調整剤としてα-メチルスチレンダイマー（商品名：ノフマーMSD、日本油脂（株）製）0.3gを使用した以外は、参考例1と同様にしてグラフト化前駆体（Ib）およびグラフト共重合体（IB）を得た。このときグラフト共重合体（IB）中のスチレン-アクリロニトリル共重合体の数平均重合度は1200、グラフト効率は43.8%であった。またこのグラフト共重合体（IB）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3～0.5μmであった。

20 【0057】 参考例3（グラフト共重合体（IC）の製造）

参考例2で得たグラフト化前駆体（Ib）を60gと、ポリプロピレン（商品名：日石ポリプロG150G、日本石油化学（株）製）20g、およびスチレン-アクリロニトリル共重合体（商品名：サンレックスSAN-C、三菱モンサント化成（株）製）20gとをドライブレンドした後、ラボプラストミル軸押出機で200℃にて押し出し、グラフト共重合体（IC）を得た。このときグラフト共重合体中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は36.4%であった。またこのグラフト共重合体（IC）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.4～0.6μmであった。

30 【0058】 参考例4（グラフト共重合体（ID）の製造）

参考例1において、ポリプロピレンをポリエチレン（商品名：レクスロンW3300、日本石油化学（株）製）に変更した以外は、参考例1と同様にしてグラフト共重合体（ID）を得た。このときグラフト共重合体（ID）中のスチレン重合体の数平均重合度は900、グラフト効率は64.3%であった。またグラフト共重合体（ID）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3～0.4μmであった。

【0059】 参考例5（グラフト共重合体（IE）の製造）

参考例2において、ポリプロピレンをエチレン-アクリル酸エチル共重合体（商品名：レクスロンEEA A4200、日本石油化学（株）製）に変更した以外は参考例2と同様にしてグラフト共重合体（IE）を得た。このときグラフト共重合体（IE）中のスチレン-アクリロニトリル共重合体の数平均重合度は1300、グラフト

ト効率は68.4%であった。またグラフト共重合体(IE)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4 μ mであった。

【0060】参考例6(グラフト共重合体(IF)の製造)

参考例1において、ビニル単量体としてのスチレン単量体をメタクリル酸メチル単量体に変更し、分子量調整剤として1-ドデカンチオール1.5gを使用した以外は、参考例1と同様にしてグラフト共重合体(IF)を得た。このときグラフト共重合体(IF)中のメタクリル酸メチル重合体の数平均重合度は700、グラフト効率は55.9%であった。また、このグラフト共重合体(IF)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~*

アイゾット衝撃試験片 13mm×65mm×6mm(ノッチ付き)

荷重たわみ温度試験片 13mm×130mm×6mm

曲げ試験片 10mm×130mm×4mm

【0062】この試験片を用いて以下の試験を行った。※ ※その結果を表1に示した。なお、以下に試験法を示す。

(1) アイゾット衝撃値(kg·cm/cm): JIS K7110

(2) 加重たわみ温度(℃): JIS K7207

(3) 曲げ試験: JIS K6758

曲げ強さ(kg/cm²)、曲げ弾性率(kg/cm²)

(4) 流動性(スパイラルフロー)

成形温度240℃、260℃、280℃のそれぞれにおいて、射出成形機(商品名:TS-35-FV25型、田端機械工業(株)製)に2×6mmのスパイラル溝を有する金型を装着し、射出速度95%、射出圧力1000kg/cm²、金型温度60℃の条件で、射出成形を行い、成形されたスパイラル長さ(mm)を測定し、流動性の指標とした。

*0.5 μ mであった。

【0061】実施例1~6

ポリフェニレンエーテル(商品名:ノリル534J-801、日本ジーイープラスチック(株)製、表中PPEとして表示)及び参考例で得たグラフト共重合体((IA)又は(ID))とベンタエリスリトールテトラステアレート(IIA)(商品名:ユニスターH-476、日本油脂(株)製)をドライブレンドした後、シリンダー温度280℃に設定されたスクリー径30mmの同軸方向二軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂は110℃で3時間乾燥させた後、射出成形によって試験片を作成した。試験片の大きさは次のようである。

(5) 成形品の外観

成形品の外観については目視により層状剥離の有無を判定し、次のようにランク付けした。

◎:層状剥離全くなし、○:僅かに層状剥離あり、×:層状剥離あり

【0063】

【表1】

表1

実施例番号		1	2	3	4	5	6
成分	PPE	100	100	100	100	100	100
	グラフト共重合体 (1A)	1	5	10	20	—	—
	グラフト共重合体 (1D)	—	—	—	—	5	10
	ヘンタメリスリト-メチル ステアレート (11B)	0.5	3	5	7	3	5
評価試験	アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm)	15	16	18	18	21	25
	加重たわみ温度 (18.6kgf)(℃)	170	170	167	160	165	159
	曲げ強さ (kg/cm ²)	1130	1120	1100	1030	1070	1000
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25500	25400	25100	24500	24900	24200
	スライダ テスト (mm)	260℃	250	320	360	390	280
		280℃	360	430	480	530	410
	外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表1に示したように、実施例1～6においては、熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエーテルを主成分として、これに多相構造を有するグラフト共重合体及び脂肪酸誘導体を所定量配合した。そのため熱可塑性樹脂組成物は、流動性が改善されるとともに、試験片のアイゾット衝撃値、曲げ強さ等の機械的物性、成形品の外観は損なわれていない。

【0064】実施例7～12

実施例7及び8は参考例1で得られたグラフト化前駆体

(1a)を用いた例であり、実施例9～12はグラフト共重合体とスチレン・エチレン・ブチレン・スチレントリブロックコポリマー（商品名：クレイトンG1650，シェル化学（株）製）を併用した例である。熱可塑性樹脂組成物の組成及び評価試験の結果を表2に示した。

【0065】

30 【表2】

表2

実 施 例 番 号		7	8	9	1 0	1 1	1 2	
成 分	P P E	100	100	100	100	100	100	
	ｸﾞﾗﾌﾄ共重合体 (I A)	—	—	5	1 0	—	—	
	ｸﾞﾗﾌﾄ化前駆体 (I a)	5	1 0	—	—	—	—	
	ｸﾞﾗﾌﾄ共重合体 (I D)	—	—	—	—	5	1 0	
	ﾊﾞﾝﾄﾞｸﾘｽﾀﾘﾝ-ｸﾞﾗﾌﾄ ｽﾃｱﾚｰﾄ (I I B)	3	5	3	5	3	5	
	ｸﾚｲﾄﾝG1650	—	—	1 0	1 0	1 0	1 0	
評 価 試 験	7ｲﾝﾁｯﾄ衝撃値 (kg・cm／cm)	1 4	1 5	2 8	3 1	3 0	3 6	
	加重たわみ温度 (18.6kgf)(℃)	1 6 8	1 6 5	1 5 5	1 5 3	1 5 2	1 5 0	
	曲げ強さ (k g／c m ²)	1110	1080	990	980	970	950	
	曲げ弾性率 (k g／c m ²)	25400	24800	23400	23300	23100	23000	
	ｽﾊﾟｲﾗﾙ ﾌﾛｰ (mm)	260℃	3 0 0	3 4 0	3 2 0	3 4 0	3 1 0	3 2 0
		280℃	4 2 0	4 7 0	4 2 0	4 6 0	4 0 0	4 4 0
	外 観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

表2に示したように、実施例7～12においては、熱可塑性樹脂としてのポリフェニレンエーテルにグラフト共重合体及び脂肪酸誘導体を所定量配合したことにより、熱可塑性樹脂組成物の流動性、機械的物性及び外観が優れている。また公知の改良剤と併用しても優れた効果が得られた。

【0066】実施例13～36

実施例1～12のポリフェニレンエーテルの代わりに、ポリカーボネート系樹脂（商品名：パンライトL-1250、帝人化成（株）製、表中ではPCとして表示）、又はスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体

系樹脂（商品名：スタイラックABS 283、旭化成工業（株）製、表中ではABSとして表示）また、脂肪酸としてステアリン酸（IIA）（日本油脂（株）製）、脂肪酸誘導体としてペンタエリスリトールテトラステアレート（IIB）又はエチレンビスステアリルアミド（IIC）（商品名：アルフローH-50S、日本油脂（株）製）を用いた例である。熱可塑性樹脂組成物の組成及び試験の結果を表3～表8に示した。

【0067】

【表3】

表 3

実施例番号		13	14	15	16	
成分	PC	100	100	100	100	
	ブタジエン共重合体 (IB)	5	10	—	—	
	ブタジエン共重合体 (IE)	—	—	5	—	
	ブタジエン共重合体 (IF)	—	—	—	5	
	ベンザジエン-ブタジエン共重合体 (IIB)	3	5	3	3	
評価試験	引張衝撃値 (kg・cm/cm)	17	21	26	17	
	加重たわみ温度 (18.6kgf)(℃)	133	132	130	133	
	曲げ強さ (kg/cm ²)	900	890	850	905	
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	22000	21800	21000	22100	
	スパン (mm)	240℃	150	180	110	130
		260℃	240	280	220	230
		280℃	340	400	310	340
	外観	◎	◎	◎	◎	

【0068】

【表4】

表4

実 施 例 番 号		1 7	1 8	1 9	2 0	
成 分	P C	100	100	100	100	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I B)	5	1 0	—	—	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I E)	—	—	5	—	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I F)	—	—	—	5	
	ｲﾂﾚﾝﾄﾞｽﾃﾚﾝ ﾌﾞﾐｯﾄ (I I C)	3	5	3	3	
評 価 試 験	ｱｲｽﾞﾙﾄ衝撃値 (k g ・ c m / c m)		1 8	2 1	2 6	1 7
	加重たわみ温度 (18.6 k g f) (℃)		1 3 2	1 2 9	1 2 9	1 3 2
	曲げ強さ (k g / c m ²)		900	880	840	905
	曲げ弾性率 (k g / c m ²)		22000	21600	20500	22100
	ｽﾊﾟﾝ ﾌﾟﾚｰ (m m)	240℃	1 7 0	2 0 0	1 3 0	1 5 0
		260℃	2 6 0	3 1 0	2 3 0	2 4 0
		280℃	3 6 0	4 2 0	3 3 0	3 5 0
	外 観		◎	◎	◎	◎

【0069】

* * 【表5】

表5

実 施 例 番 号		2 1	2 2	2 3	2 4	
成 分	A B S	100	100	100	100	
	ブタジエン共重合体 (I B)	5	1 0	—	—	
	ブタジエン共重合体 (I C)	—	—	5	—	
	ブタジエン共重合体 (I E)	—	—	—	5	
	ステアリン酸 (I I A)	3	5	3	3	
評 価 試 験	7イソット衝撃値 (k g ・ c m / c m)	1 5	1 6	1 3	2 0	
	加重たわみ温度 (18.6 k g f) (℃)	9 8	1 0 1	9 7	9 5	
	曲げ強さ (k g / c m ²)	640	620	630	620	
	曲げ弾性率 (k g / c m ²)	19800	19400	19700	18900	
	スパン (m m)	240℃	4 3 0	4 7 0	4 2 0	4 1 0
		260℃	5 7 0	6 3 0	5 8 0	4 9 0
	外 観	◎	◎	◎	◎	

【0070】

* * 【表6】

表6

実 施 例 番 号		2 5	2 6	2 7	2 8	
成 分	A B S	100	100	100	100	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I B)	5	1 0	—	—	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I C)	—	—	5	—	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I E)	—	—	—	5	
	ﾊﾞﾝﾄﾞｸﾘｽﾄｰﾙｰﾙﾄﾞ ｽﾃｱﾚｰﾄ (I I B)	3	5	3	3	
評 価 試 験	ｱｲｽﾞｯﾄ衝撃値 (k g ・ c m / c m)	1 6	1 8	1 5	2 1	
	加重たわみ温度 (18.6 k g f) (℃)	1 0 3	1 0 6	1 0 3	1 0 0	
	曲げ強さ (k g / c m ²)	650	645	640	635	
	曲げ弾性率 (k g / c m ²)	20500	20200	20300	20500	
	ｽﾊﾟﾝｲﾝｸﾞ ﾌｫｰ (m m)	240℃	3 9 0	4 3 0	3 8 0	3 6 0
		260℃	5 2 0	5 9 0	5 3 0	4 6 0
	外 観	◎	◎	◎	◎	

【0071】

※ ※ 【表7】

表7

実 施 例 番 号		2 9	3 0	3 1	3 2	
成 分	A B S	100	100	100	100	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I B)	5	1 0	—	—	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I C)	—	—	5	—	
	ﾀﾞﾌﾞﾙ共重合体 (I E)	—	—	—	5	
	ｴﾁﾚﾝﾋﾞｽﾀﾚﾝﾌﾞﾀﾃﾞﾝ (I I C)	3	5	3	3	
評 価 試 験	ｱｲｽﾞｯﾄ衝撃値 (k g ・ c m / c m)		1 6	1 7	1 5	2 2
	加重たわみ温度 (18.6 k g f) (℃)		1 0 1	1 0 3	1 0 0	9 8
	曲げ強さ (k g / c m ²)		640	630	635	630
	曲げ弾性率 (k g / c m ²)		20300	20000	20100	19500
	ｽﾎﾟｰﾝ径 (mm)	240℃	4 1 0	4 5 0	4 0 0	3 8 0
		260℃	5 5 0	6 1 0	5 5 0	4 3 0
	外 観		◎	◎	◎	◎

【0072】

* * 【表8】

表8

実施例番号		33	34	35	36
成分	PPE	100	—	—	—
	PC	—	—	100	—
	ABS	—	100	—	100
	グラフト共重合体 (IA)	70	—	—	—
	グラフト共重合体 (IB)	—	70	70	70
	ステアリン酸 (IIA)	—	15	—	—
	ヘンタエリスリトールトリステアレート (IIB)	15	—	—	—
	エチレンステアレート (IIC)	—	—	15	15
評価試験	アイソット衝撃値 (kg・cm/cm)	6	4	5	7
	加重たわみ温度 (18.6kgf)(°C)	132	81	108	85
	曲げ強さ (kg/cm ²)	690	440	580	460
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	19600	13800	17800	14100
	スパン・イラ 70- (mm)	240°C	—	650	430
		260°C	620	720	480
		280°C	710	—	520
	外観	○	○	○	○

【0073】表3～表7に示したように、実施例13～32においては、熱可塑性樹脂としてのポリカーボネート系樹脂又はスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体にグラフト共重合体及び脂肪酸又は脂肪酸誘導体を所定量配合したことにより、熱可塑性樹脂組成物の流動性、機械的物性及び外観が優れている。また表8に示したように実施例33～36では、グラフト共重合体を50重量部以上、及び脂肪酸又は脂肪酸誘導体を10重量部以上配合したために流動性と衝撃強度、曲げ強さ等の機械的物性とのバランスが崩れ、外観も若干低下する傾向にある。

【0074】比較例1～12

熱可塑性樹脂のみの例、又は熱可塑性樹脂とグラフト共重合体 (IA)、(IB)、脂肪酸 (IIA) 又は脂肪酸誘導体 (IIB)、(IIC) のいずれか1つ使用した例を表9～表11に示した。

【0075】

【表9】

表9

比較例番号		1	2	3
成分	PPE	100	—	—
	PC	—	100	—
	ABS	—	—	100
評価試験	アイソット衝撃値 (kg・cm/cm)	13	13	14
	加重たわみ温度 (18.6kgf)(°C)	170	133	98
	曲げ強さ (kg/cm ²)	1150	900	660
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25500	22100	20500
	スパン・イラ 70- (mm)	240°C	—	80
		260°C	200	140
		280°C	290	200
	外観	◎	◎	◎

【0076】

* * 【表10】

表10

比較例番号		4	5	6	7	8	9
成分	PPE	100	-	-	-	-	-
	PC	-	100	100	-	-	-
	ABS	-	-	-	100	100	100
	ステアリン酸 (IIA)	-	-	-	5		
	ヘンタメリスリトール テトラステレート (IIB)	5	5	-	-	5	-
	エチレンビス ステアリン酸 (IIC)	-	-	5	-	-	5
評価試験	アイソット衝撃値 ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$)	14	14	16	11	12	11
	加重たわみ温度 (18.6kgf)($^{\circ}\text{C}$)	162	128	119	82	91	84
	曲げ強さ (kg / cm^2)	910	870	820	560	620	580
	曲げ弾性率 (kg / cm^2)	23000	21200	20400	18500	19200	18700
	スパン 70mm (mm)	240 $^{\circ}\text{C}$	-	110	160	380	380
		260 $^{\circ}\text{C}$	260	200	280	530	440
		280 $^{\circ}\text{C}$	350	360	420	-	-
	外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0077】

【表11】

比較例番号		1 0	1 1	1 2
成 分	P P E	1 0 0	—	—
	P C	—	1 0 0	—
	A B S	—	—	1 0 0
	グラフト共重合体 (I A)	5	—	—
	グラフト共重合体 (I B)	—	5	5
評 価 試 験	747°の衝撃値 (kg・cm/cm)	1 5	1 7	1 5
	加重たわみ温度 (18.6kgf)(°C)	1 7 0	1 3 3	1 0 1
	曲げ強さ (kg/cm ²)	1130	900	660
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25400	22000	20500
	試験片の 厚さ (mm)	240°C	—	1 3 0
		260°C	2 9 0	2 3 0
		280°C	4 0 0	3 1 0
	外観	◎	◎	◎

【0078】表9に示したように、比較例1～3では、熱可塑性樹脂としてのポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート系樹脂又はスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体のみを用い、グラフト共重合体、脂肪酸又は脂肪酸誘導体を配合しなかったため、得られた熱可塑性樹脂組成物は機械的強度、耐熱性、流動性等の物性のうち、いずれかが不良となった。また表10に示したように、比較例4～9では、熱可塑性樹脂としてのポ

リフェニレンエーテル、ポリカーボネート系樹脂又はスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体に脂肪酸(IIA)もしくは、脂肪酸誘導体(II B)、(II C)のうちいずれか1つのみを配合し、グラフト共重合体を配合しなかったため、得られる熱可塑性樹脂組成物は、流動性は確保されるものの耐熱性及び機械的強度が低下した。さらに表11に示したように、比較例10～12では熱可塑性樹脂としてのポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート系樹脂又はスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体にグラフト共重合体(I A)又は(I B)のみを配合し、脂肪酸又は脂肪酸誘導体を配合しなかったため、得られる熱可塑性樹脂組成物は流動性が不十分であった。以上の結果より、特定のグラフト共重合体と、特定の脂肪酸又は脂肪酸誘導体からなる流動性改良剤は、特に熱可塑性樹脂の成形時における流動性を改良できるため、熱可塑性樹脂の流動性改良剤として有用である。また、熱可塑性樹脂に流動性改良剤が配合された熱可塑性樹脂組成物は、成形品の機械的物性及び外観が優れている。

20 【0079】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の第1の発明である流動性改良剤は、熱可塑性樹脂との相溶性に優れたグラフト共重合体が脂肪酸又は脂肪酸誘導体を保持することから、熱可塑性樹脂に配合した場合、その組成物の流動性が良好に改善されるという優れた効果を奏する。また、第2の発明の熱可塑性樹脂組成物は、機械的物性が維持された状態で、成形時の流動性に優れているとともに、成形品の外観に優れているという効果を奏する。従って、この発明の熱可塑性樹脂組成物は、所定形状に成形されて自動車部品、電気・電子部品、工業部品などに広く利用される。